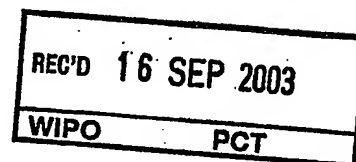




PCT/FR 03 / 0 1 9 2 1

#2

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

03 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**BEST AVAILABLE COPY**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 250899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>21 JUIN 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207713</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>21 JUIN 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> TROLLIET Maurice RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> R 02079			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé de préparation d'organo dialkylalcoxysilane			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <b>21 / 09 / 2001</b> N° 01 12191 Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . .	
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE _____ LIEU <b>69 INPI Lyon</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>02 07713</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>2. juiv. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> TROLLET Maurice RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) R 02079			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Procédé de préparation d'organo dialkylalcoxysilane			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>21 JUIN 2002</b> UEL <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207713</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 02079	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		TROLLIET	
Prénom		Maurice	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11 février 1998	
Adresse	Rue	Direction de la Propriété Industrielle Centre de recherches de Lyon - BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04.72.89.67.03	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04.72.89.69.68	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non . Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) TROLLIET Maurice		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI F. FAVRE	

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT <b>02 07713</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 02079	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		TROLLIET	
Prénom		Maurice	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11 février 1998	
Adresse	Rue	Direction de la Propriété Industrielle Centre de recherches de Lyon - BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT-FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04.72.89.67.03	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04.72.89.69.68	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
TROLLIET Maurice			

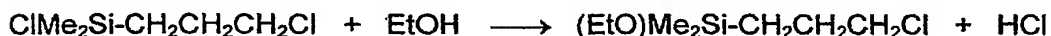
## PROCÉDÉ DE PREPARATION D'ORGANO DIALKYLALCOXYSILANE

La présente invention concerne un procédé de préparation d'organo dialkylalcoxysilane par distillation réactive en présence d'un alcanol sur un omega-

5 halogenoalkyl dialkylhalogenosilane.

L'invention concerne plus particulièrement la fabrication d'un ethoxypropylsilane à partir d'un chloropropylsilane. Des procédés connus sur cette synthèse concernent plus spécifiquement le dichloropropylsilane et le trichloropropylsilane. Le procédé selon l'invention permet d'utiliser comme réactif le 3-chloropropyl diméthylchlorosilane tout en

10 obtenant l'éthoxydiméthyl3-chloropropylsilane avec de très haut rendements. La réaction chimique est la suivante :

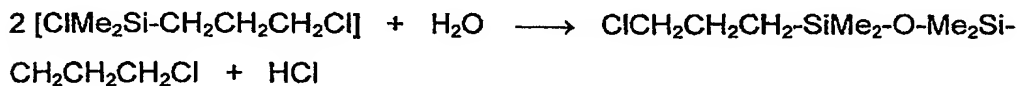


15 L'éthoxylation du 3-chloropropyl diméthylchlorosilane peut être conduite de façon quantitative et sélective en présence d'une base. L'utilisation par exemple d'une base organique de type amine tertiaire (dont la triéthylamine) permet de neutraliser stœchiométriquement l'acide formé. Toutefois, l'utilisation d'une base et l'allongement et la complication du procédé liés à son utilisation et à son élimination finale constitue un

20 désavantage certain. Par ailleurs, en l'absence de base, la réaction conduit à des performances non satisfaisantes dans des conditions classiquement utilisées pour ce type de réaction : coulée d'éthanol sur un pied de 3-chloropropyl diméthylchlorosilane. Il s'agit d'un procédé en réacteur batch qui donne d'excellents résultats seulement si la matière première est le dichloropropylméthylchlorosilane ou le

25 trichloropropylchlorosilane : Taux de transformation (TT) = 100 % et Sélectivité (RT) > 95 %. En effet, la spécificité du groupement diméthylchlorosilane, comparée par exemple au groupe trichlorosilane, conduit à une réactivité plus faible vis à vis de l'éthanol et par conséquence génère la formation plus importante de produits secondaires. Ces produits secondaires sont issus essentiellement d'une oligomérisation de la fonction silane,

30 réaction consécutive à la réaction :



2

5

10

10

15



15

- 15

35

colonne et l'alcanol également peut être introduit en tête ou en pied de colonne. A l'intérieur de la colonne, les flux de fluides (liquides ou gaz) peuvent être à co-courant ou à contre-courant. La colonne distille normalement au moins un des produits mis en jeu dans la réaction, incluant les réactifs et les produits formés. Autrement dit, à l'intérieur de la colonne, au moins un des produits de formule H-Hal, (VII), (VIII), ou (IX) est à l'état de vapeur. La réaction d'alcanolyse est mise en œuvre à l'intérieur de la colonne à une température comprise entre la température d'ébullition de l'alcanol de formule (VIII) et la température d'ébullition du silane de départ de formule (VII), la réaction étant mise en œuvre dans la colonne soit à pression atmosphérique soit à pression réduite soit à pression supra atmosphérique.

Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, en particulier quand l'alcanol est l'éthanol et le silane est le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane, on introduit l'alcool dans le bouilleur et/ou au niveau d'un plateau du pied de la colonne. Le silane est introduit de préférence, à la partie supérieure de la colonne au niveau d'un plateau. Dans ce cas de figure, le silane descend à contre-courant la colonne et réagit à contre-courant avec l'éthanol vaporisé qui entraîne l'HCl formé soit vers un condenseur situé en haut de la colonne, soit le mélange à l'état de vapeur est séparé à part. Le silane alcoxylé est récupéré en pied de colonne dans le bouilleur et/ou par soutirage latéral.

Le procédé comporte un stripage ou entraînement à la vapeur de l'HCl formé du milieu réactionnel et un déplacement de l'équilibre en augmentant la concentration en alcanol (éthanol) par distillation de l'éthanol du milieu réactionnel pour éliminer l'HCl.

Il est préférable, afin d'être toujours en excès d'alcanol, de faire fonctionner la colonne en travaillant avec un ratio molaire alcanol/silane supérieur à 1 et, de préférence, supérieur à 1,2. Dans le cas du couple éthanol/3-chloropropyldiméthylchlorosilane, ce ratio molaire alcanol/silane est supérieur à 1,2 et, de préférence, supérieur à 3 et, généralement inférieur à 20. Il est par ailleurs préférable d'introduire l'éthanol en pied de colonne et le silane en tête de colonne. Dans la colonne, l'éthanol et le silane sont à contre-courant. Il est à noter que le silane peut être indifféremment en phase gazeuse ou liquide. L'éthanol est de préférence en phase gazeuse et entraîne l'HCl formé, tandis que le silane de départ et le silane éthoxylé sont à l'état liquide.

La colonne peut être une colonne à garnissage vrac ou ordonné ou bien une colonne à plateaux avec une préférence pour cette dernière comportant de 5 à 50 plateaux. Le taux de reflux contrôle le niveau de température dans la colonne mais surtout la quantité d'HCl solubilisé dans l'éthanol. L'augmentation du reflux conduit à une augmentation du rendement mais au détriment de la sélectivité. C'est pourquoi il

est recommandé selon la présente invention de travailler à un taux de reflux faible ou nul ce qui diminue de plus les réactions chimiques parasites.

Comme indiqué ci-dessus, dans le cas où les produits répondant aux formules (VII), (VIII) et (IX) présentent des groupes  $R^1$  éthyle  $R^2$  et  $R^3$  méthyle et A et Hal représentent  
 5 un atome de chlore, l'alcanol est l'éthanol, et le silane est le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane avec formation de HCl, le silane est introduit en tête de colonne, l'éthanol en pied de colonne, la température de réaction dans la colonne est supérieure à 77,80 °C et inférieure à 178 °C à pression atmosphérique et l'acide chlorhydrique formé est strippé par l'éthanol vaporisé.

10 Si la distillation réactive est conduite à pression atmosphérique, la température de réaction à l'intérieur de la colonne doit être supérieure à celle du gaz vecteur de stripage, soit par exemple 78°C dans le cas de l'éthanol, et inférieure à la température du 3-chloropropyldiméthylchlorosilane, soit 178°C. Il est ainsi recommandé de travailler à pression réduite pour limiter la solubilité de l'HCl dans l'éthanol et faire la réaction à une  
 15 température inférieure à celle correspondant à une pression atmosphérique, ce qui permet de limiter les réactions parasites et de gagner en sélectivité.

L'éthanol acide, c'est à dire chargé en HCl, doit être purifié avant recyclage dans le milieu réactionnel, par distillation éventuellement azéotropique, par adsorption sur résine, par neutralisation ou par séparation sur membrane,

20 Le stripage de l'HCl peut être couplé avec un stripage de l'eau présente dans le milieu, en travaillant à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau à la pression considérée.

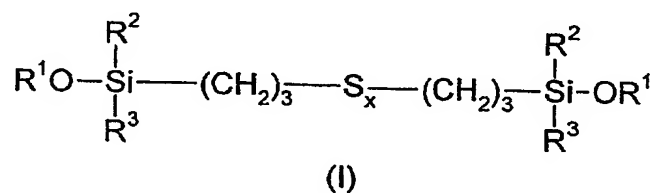
La réaction d'alcanolyse mise en jeu à l'aide d'un procédé de distillation réactive peut être mise en œuvre éventuellement en présence d'un solvant organique et/ou d'un gaz  
 25 inerte. Le solvant est de type aprotique et peu polaire tel que des hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques.

le solvant utilisé a une température d'ébullition à la pression de service (pression atmosphérique) comprise entre la température d'ébullition de l'alcanol de formule (VIII), par exemple 77,8 °C pour l'éthanol et celle du silane de formule (VII) par exemple 178°C  
 30 pour le 3-chloropropyl diméthylchlorosilane. Comme solvant approprié pour le couple éthanol/3-chloropropyl diméthylchlorosilane, on peut citer notamment le toluène, le monochlorobenzène, le xylène. Le rôle du solvant est de stripper l'acide chlorhydrique (HCl) par entraînement mécanique (l'éthanol est également entraîné et un recyclage après purification est envisageable) et également de créer une zone d'épuisement (pas  
 35 ou très peu d'HCl en pied de colonne) pour minimiser les réactions chimiques parasites.

Le solvant est porté à ébullition dans le bouilleur de la colonne à distiller par exemple par des résistances électriques. Cette phase de démarrage se déroule à reflux total afin de charger les plateaux de la colonne.

Il est possible d'effectuer la réaction dans une colonne de distillation fonctionnant de façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue.

L'organodialkylalcoxysilane de formule (IX) ainsi obtenu est plus particulièrement utilisable comme produit de départ pour la préparation de composés organosiliciques contenant du soufre, répondant à la formule générale moyenne (I):



10 dans laquelle :

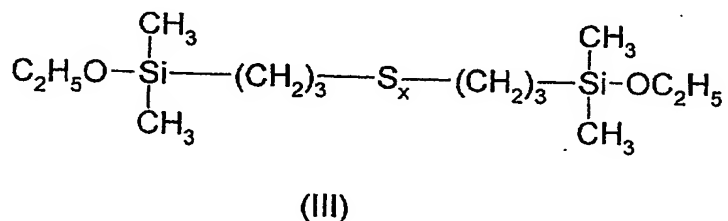
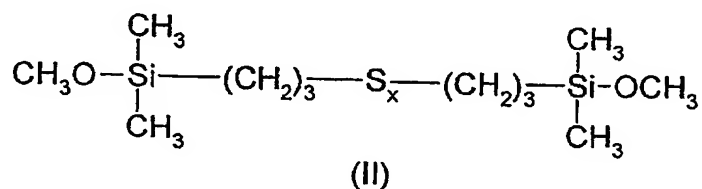
x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de  $1,5 \pm 0,1$  à  $5 \pm 0,1$  ; et les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , Hal et A sont tels que définis supra,

Dans la formule (I) précédente, les radicaux  $\text{R}^1$  préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  et  $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  ; de manière plus préférée, les radicaux  $\text{R}^1$  sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle.

Les radicaux  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle ; de manière plus préférée, les radicaux  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  sont des méthyles.

20 Le nombre x, entier ou fractionnaire, va de préférence de  $3 \pm 0,1$  à  $5 \pm 0,1$ , et de manière plus préférée de  $3,5 \pm 0,1$  à  $4,5 \pm 0,1$ .

Les monoorganoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) qui sont spécialement visés par la présente invention, sont ceux de formule :





5

10

15

20

25

où :

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , A et x sont tels que définis supra,
- le symbole M représente un métal alcalin,
- la réaction est réalisée :

- en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C, soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b), soit le dérivé de

monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément après séparation dudit milieu, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant  $0,5 \pm 15\%$  mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte,

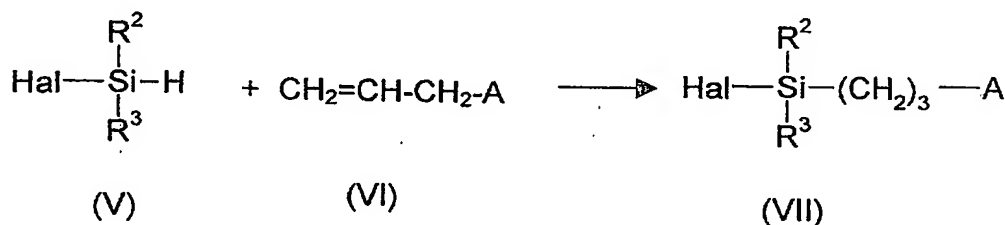
- et en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule (I) formé.

Le procédé selon la présente invention permet d'accéder à des polysulfures de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule (I). Les diorganohalogénosilanes de formule (VII) peuvent être préparés avantageusement à l'échelle industrielle par un procédé tel que notamment celui décrit dans WO-A-99/31111, cité comme référence.

Le procédé selon l'invention de préparation des produits de formule (I) se déroule quasi quantitativement, sans faire appel à des réactifs et/ou sans formation de produits secondaires qui sont des composés toxiques ou polluants pour l'environnement (comme  $H_2S$  et les métaux alcalins dans le cas de l'étape de polysulfuration),

- Le produit de départ à l'étape b) de formule (VII) peut être préparé selon le procédé suivant :

étape a)



où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré, et
- les symboles A,  $R^2$  et  $R^3$  sont tels que définis supra,

la réaction est réalisée :

- en faisant réagir à une température allant de  $-10^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
  - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé

dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,

- soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,

et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;

Selon un mode particulièrement adapté de réalisation de l'invention, le procédé qui vient d'être décrit consiste à enchaîner les étapes (a), (b) et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, et, de préférence, un atome de chlore.

L'étape (a) consiste à faire réagir le diorganohalogénosilane de formule (V) avec le dérivé d'allyle de formule (VI) en présence d'un initiateur choisi. L'initiateur que l'on utilise comprend tous les initiateurs, répondant aux types indiqués supra, qui sont efficaces pour activer la réaction entre une fonction  $\equiv\text{SiH}$  et une insaturation éthylénique.

Selon une disposition préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques. Ces activateurs catalytiques comprennent :

- au titre du (ou des) catalyseur(s) (i) : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral de carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 65<sup>ème</sup> édition, 1984-1985, CRC Press, Inc.", ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ; oxyde, sel,

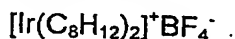
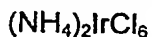
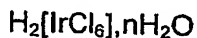
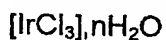
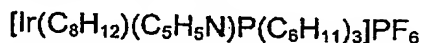
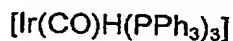
complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte tel que par exemple l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère ;

- 5
- au titre du (ou des) promoteur(s) optionnel(s) (2i) : un composé, qui peut présenté par exemple la forme d'un ligand ou d'un composé ionique, pris en particulier dans le groupe formé par : un peroxyde organique ; un acide carboxylique ; un sel d'acide carboxylique ; une phosphine tertiaire ; une amine ; un amide ; une cétone linéaire ou cyclique ; un trialkylhydrogénosilane ; le benzothiazole ; la phénothiazine ; un
  - 10 composé de type métal trivalent-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> où métal = As, Sb ou P ; un mélange d'amine ou de cyclohexanone avec un composé organosilicique comprenant un ou plusieurs groupe(s) ≡Si-H ; les composés CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-OH ou CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-OCOCH<sub>3</sub> ; une lactone ; un mélange de cyclohexanone avec la triphénylphosphine ; un composé
  - 15 ionique comme par exemple un nitrate ou un borate de métal alcalin ou d'imidazolium, un halogénure de phosphonium, un halogénure d'ammonium quaternaire, un halogénure d'étain II.

Selon une disposition plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou

20 des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition appartient au sous-groupe suivant : Ir et Pt.

Selon une disposition encore plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition est Ir. Dans le cadre de cette disposition encore plus préférée, des catalyseurs à base d'Ir qui conviennent sont en particulier :





5



10



Dans le cadre de la disposition encore plus préférée mentionnée ci-avant, d'autres catalyseurs à base d'Ir qui conviennent encore mieux sont pris dans le groupe des complexes de l'iridium de formule :

15



où :

- le symbole  $\text{R}^4$  représente un ligand polyène conjugué ou non conjugué, linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 22 atomes de carbone et de 2 à 4 doubles liaisons éthyléniques ;
- 20 - le symbole Hal est tel que défini supra.

Comme exemple de complexes de l'iridium de formule (XII) qui conviennent encore mieux, on citera ceux dans la formule desquels :

- le symbole  $\text{R}^4$  est choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,3, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5, le cyclododécatriène-1,5,9 et le norbornadiène, et
- 25 • le symbole Hal représente un atome de chlore.

A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium qui conviennent encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

- 30 di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-hexadiene)diiridium,
- di- $\mu$ -bromobis( $\eta$ -1,5-hexadiene)diiridium,
- di- $\mu$ -iodobis( $\eta$ -1,5-hexadiene)diiridium,
- di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
- di- $\mu$ -bromobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
- di- $\mu$ -iodobis( $\eta$ -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
- 35 di- $\mu$ -chlorobis( $\eta$ -2,5-norbornadiene)diiridium,
- di- $\mu$ -bromobis( $\eta$ -2,5-norbornadiene)diiridium,

di- $\mu$ -iodobis( $\eta$ -2,5-norbornadiene)diiridium.

Le catalyseur peut être utilisé, et il s'agit là d'une autre disposition préférentielle, en milieu homogène, comme cela est décrit dans JP-B-2.938.731. Dans ce cadre, la réaction peut être conduite soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue. En fin d'opération, le produit de la réaction est séparé et recueilli par distillation du milieu réactionnel, et il est possible de recycler le catalyseur en réalisant une nouvelle charge de réactifs sur un culot de distillation contenant le catalyseur issu de l'étape de distillation du produit de l'opération précédente, avec addition complémentaire éventuelle de catalyseur neuf. Dans le cas de l'emploi de complexes, le recyclage du catalyseur peut être amélioré en additionnant aussi une petite quantité de ligand.

Le catalyseur peut être utilisé encore en milieu hétérogène. Ce mode opératoire fait appel en particulier à la mise en œuvre d'un catalyseur qui est supporté sur un support solide inerte du type de ceux définis supra. Ce mode opératoire permet de réaliser la réaction dans un réacteur lit fixe fonctionnant de façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue avec un recyclage. Il est également possible d'effectuer la réaction en réacteur standard agité fonctionnant de façon continue, semi-continue ou discontinue.

S'agissant des autres conditions réactionnelles, la réaction est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , en opérant sous la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure à la pression atmosphérique qui peut atteindre ou même dépasser  $20 \cdot 10^5 \text{Pa}$ .

La quantité du dérivé d'allyle de formule (VI) utilisée est de préférence de 1 à 2 moles pour 1 mole de composé organosilicique. Quant à la quantité de catalyseur(s) (i), exprimée en poids de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir, et Pt, elle se situe dans l'intervalle allant de 1 à 10 000 ppm, de préférence allant de 10 à 2000 ppm et plus préférentiellement allant de 50 à 1000 ppm, basés sur le poids de composé organosilicique de formule (V) ou (IX). La quantité de promoteur(s) (2i), quand on en utilise un ou plusieurs, exprimée en nombre de moles de promoteur(s) par atome-gramme de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 1000, de préférence allant de 0,5 à 500 et plus préférentiellement allant de 1 à 300. Le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80% basé sur le composé organosilicique de formule (V) de départ.

Selon une disposition préférée, les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés par réaction d'un sulfure alcalin, contenant éventuellement de l'eau de cristallisation, de formule  $\text{M}_2\text{S}$  (XII) où le symbole M a la signification donnée supra

(métal alcalin), avec du soufre élémentaire en opérant à une température allant de 60°C à 300°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre.

De manière avantageuse, le sulfure alcalin  $M_2S$  mis en œuvre est le composé disponible industriellement qui est généralement sous forme d'un sulfure hydraté ; un sulfure alcalin de ce type qui convient bien est le sulfure  $Na_2S$  disponible dans le commerce qui est un sulfure hydraté contenant 55 à 65% en poids de  $Na_2S$ .

Selon une disposition plus préférée de conduite de l'étape (c), les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin  $M_2S$  sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec  $n(x-1)$  moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur  $n$  précité se situant dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole  $x$  étant tel que défini supra.

A propos de la phase (1), comme protocole de déshydratation qui convient bien, on citera notamment le séchage du sulfure alcalin hydraté, en opérant sous un vide partiel allant de  $1,33 \cdot 10^2 Pa$  à  $40 \cdot 10^2 Pa$  et en portant le composé à sécher à une température allant, en début de séchage, de 70°C à 85°C, puis en élevant ensuite progressivement la température en cours de séchage de la zone allant de 70°C à 85°C jusqu'à atteindre la zone allant de 125°C à 135°C, en suivant un programme prévoyant une première montée en température de +10°C à +15°C au bout d'une première durée variant de 1 heure à 6 heures, suivie d'une seconde montée en température de +20°C à +50°C au bout d'une seconde durée variant de 1 heure à 4 heures.

A propos de la phase (2), comme protocole de sulfuration qui convient bien, on citera la réalisation de cette réaction en présence d'un solvant organique anhydre ; les solvants appropriés sont notamment les alcools aliphatiques inférieurs en C1-C4 anhydres, comme par exemple le méthanol ou l'éthanol anhydre. Le nombre d'atomes de soufre élémentaire  $S_x$  dans le polysulfure métallique  $M_2S_x$  est fonction du rapport molaire du S par rapport à  $M_2S$  ; par exemple, l'utilisation de 3 moles de S ( $n=1$  et  $x-1=3$ ) par mole de  $M_2S$  donne le tétrasulfure alcalin de formule (X) où  $x=4$ .

Pour en revenir à la réalisation de l'étape (c), cette dernière est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de 50°C à 90°C, en opérant de préférence encore en présence d'un solvant organique et, dans ce cadre, on utilisera avantageusement les alcools dont on a parlé ci-avant à propos de la conduite de la phase (2).

Le produit M-A, et en particulier l'halogénure M-Hal, formé en cours de réaction est éliminé généralement en fin d'étape par exemple par filtration.

Le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyl) de formule (I) formé est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80%, basé sur le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) de départ.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans en limiter la portée, référence sera faite au dessin annexé, sur lequel la figure unique représente schématiquement le dispositif réactionnel comportant une colonne à distiller utilisée dans lesdits exemples.

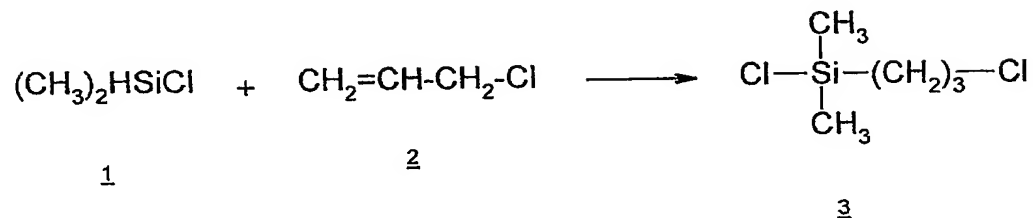
Sur la figure unique on voit que le dispositif 1, comporte à sa base un bouilleur 2 et une colonne 3 de 40mm de diamètre comportant une partie basse 4 incluant le pied de colonne, et une partie haute 5, incluant la tête de colonne. La colonne comporte 15 plateaux notés 1 à 15. Les plateaux sont en verre perforés. La colonne 3 est équipée d'un bac en alimentation en éthanol 6 alimentant le bouilleur 2 et certains plateaux de la partie basse 4 de la colonne, ainsi que d'un bac de récupération de liquide 7. La colonne 3 est équipée d'un second bac 8 d'alimentation éventuelle en éthanol liquide permettant d'alimenter certains des plateaux de la partie haute 5 de la colonne 3 pour simuler un reflux d'éthanol purifié. La colonne 3 présente un bac 9 de récupération de l'éthanol constituant le distillat et d'un bac d'alimentation 10 en silane de départ. On voit que le silane est introduit sur un plateau de la partie haute 5 de la colonne, en fait au niveau du dernier plateau 15 dans les exemples 1 à 10 ci-après. La partie haute 5 de la colonne est coiffée d'un condenseur 11 relié par la canalisation 12 à la colonne d'abattage de HCl 13 (piège à HCl).

#### Exemple 1 :

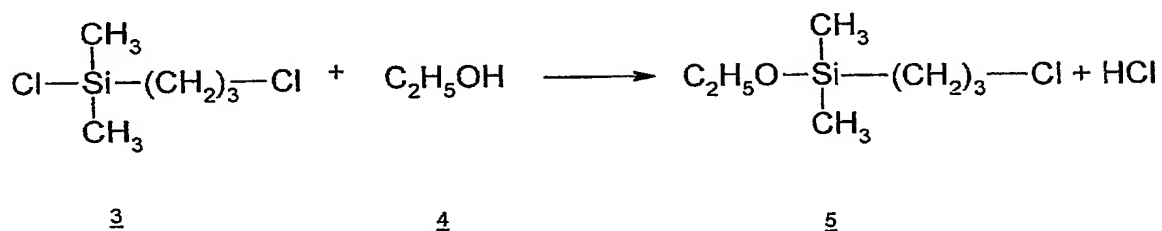
Cet exemple décrit la préparation du tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle) de formule (III) dans laquelle le nombre x est centré sur 4.

Le schéma réactionnel concerné par cet exemple est le suivant :

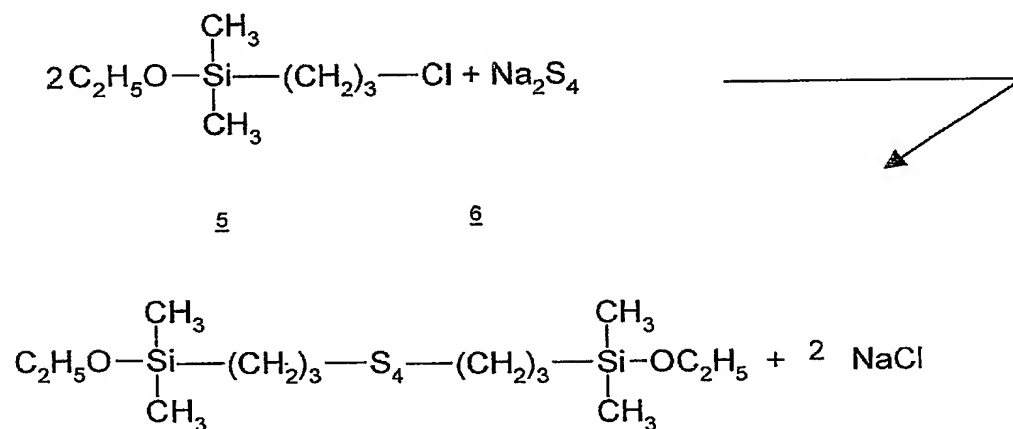
Etape (a) :



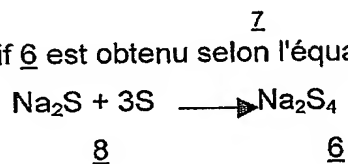
5 Etape (b) :



Etape (c) :



10 où le réactif 6 est obtenu selon l'équation :



1) Etape (a) : synthèse de 3 :

Dans un réacteur agité d'un 1 litre, en verre, équipé d'une double enveloppe et d'un mobile d'agitation, surmonté d'une colonne de distillation, on charge 165 g de chlorure d'allyle 2 à 97,5% en poids de pureté (2,10 moles) et 0,229 g de catalyseur  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  où COD = 1,5-cyclooctadiène, et on agite pour dissoudre complètement le catalyseur. La température du mélange est ajustée à 20°C à l'aide du fluide thermique circulant dans la double enveloppe.

Le diméthylhydrogénochlorosilane 1, de pureté 99% en poids est introduit par un tube plongeant dans le milieu réactionnel, à l'aide d'une pompe : on en introduit 196,5 g (2,06 moles) en 2 heures 35 minutes. Le débit d'introduction est ajusté pour maintenir la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°C, en tenant compte de la forte exothermie de la réaction. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 20 minutes après la fin de l'introduction du diméthylhydrogénochlorosilane 1.

A la fin du temps de maintien, un échantillon est prélevé pour analyse. Les résultats sont les suivants : taux de transformation du diméthylhydrogénochlorosilane 1 = 99,8%, et sélectivité en chloropropyldiméthylchlorosilane 3 = 92,7% (par analyse par chromatographie en phase gaz).

Le mélange réactionnel est ensuite distillé sous vide (environ  $35 \cdot 10^{-2}$  Pa) à environ 40°C pour obtenir deux fractions principales : ① les légers (chlorure d'allyle 2 et traces de diméthylhydrogénochlorosilane 1 résiduels, accompagnés essentiellement de chloropropyldiméthylchlorosilane 3 ; ② le chloropropyldiméthylchlorosilane 3, avec une pureté molaire supérieure à 98%. Il reste alors un culot de distillation constitué de produits plus lourds, et de catalyseur. Rendement molaire : 85%.

2) Etape (b) : synthèse de 5 :

Comme indiqué supra, on utilise une colonne à distiller telle que représentée sur la figure unique.

Le chloropropyldiméthylchlorosilane stocké dans le bac d'alimentation 10 et l'éthanol stocké dans les bacs d'alimentation 1 et 3 sont injectés directement dans la colonne 1, respectivement aux plateaux n°13 et 3. La colonne 1 est chargée par un solvant inerte approprié, dans le cas présent du toluène. Le rôle du solvant est de stripper l'acide chlorhydrique (HCl) par entraînement mécanique, l'éthanol étant également entraîné et éventuellement recyclé après purification. Le solvant également crée une zone d'épuisement (pas ou très peu d'HCl en pied de colonne) ce qui permet de limiter énormément l'apparition de réactions chimiques parasites

Le toluène est porté à ébullition dans le bouilleur (2) par des résistances électriques. Cette phase de démarrage se déroule à reflux total de la colonne afin de charger les plateaux de la colonne. On règle ensuite le débit de reflux par une vanne située entre le condenseur (6) et le bac de récupération du distillat (4) et non représentée sur la figure unique.

L'éthanol est injecté dans la colonne en phase liquide ou vapeur au niveau du plateau n°3 de la partie basse 4 de la colonne . Le débit d'éthanol est de 100 g/h. Le chloropropyldiméthylchlorosilane est injecté sur le plateau n°13 en phase liquide, avec un débit de 120 g/h. Le ratio molaire EtOH : silane est de 3,17.

L'éthanol se vaporise dans la colonne et rencontre pendant son ascension le chloropropyldiméthylchlorosilane en phase liquide qui descend vers le bouilleur. L'expérience dure pendant 5 heures et le taux de transformation globale du chloropropyldiméthylchlorosilane en chloropropyldiméthyléthoxysilane est de 92 à 94 % avec une sélectivité supérieure à 90%.

15

### 3) Etape (c) : synthèse de 7 :

#### 3.1) Préparation du $\text{Na}_2\text{S}_4$ anhydre 6 :

- Phase 1 : séchage du  $\text{Na}_2\text{S}$  hydraté :

Dans un ballon de 1 litre en verre d'un évaporateur rotatif, on introduit 43,6 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  hydraté industriel en écailles contenant environ 60,5% en poids de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Le ballon est mis sous atmosphère d'argon puis mis sous pression réduite à  $13,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ .

Le ballon trempe dans un bain d'huile, dont la température est alors portée à  $76^\circ\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant 2 heures. Ensuite, un protocole d'augmentation de la température du bain d'huile est appliqué, afin d'éviter la fusion du  $\text{Na}_2\text{S}$ , qui se produit entre  $85$  et  $90^\circ\text{C}$  environ. L'augmentation progressive de la température a pour but d'accompagner l'évolution de la température de fusion du produit à sécher qui augmente lorsque le produit se déshydrate. Le protocole appliqué est le suivant : 1 heure à  $82^\circ\text{C}$ , 2 heures à  $85^\circ\text{C}$ , 1 heure à  $95^\circ\text{C}$ , 1 heure à  $115^\circ\text{C}$  et enfin 1 heure à  $130^\circ\text{C}$ . A noter que ce protocole est modifiable en fonction de la quantité à sécher, de la pression opératoire, et d'autres paramètres ayant une influence sur la vitesse d'élimination de l'eau. La quantité d'eau éliminée, mesurée par différence de masse, est de 17,2 g, ce qui correspond à une humidité de 39,5% en poids.

25

30

- Phase (2) : synthèse de  $\text{Na}_2\text{S}_4$  6 :

Le  $\text{Na}_2\text{S}$  séché (26 g), selon le protocole décrit supra, est mis en suspension dans 400 ml d'éthanol anhydre, et transvasé, par aspiration, dans un réacteur agité en verre d'un litre, double enveloppé, équipé d'un condenseur avec possibilité de reflux. On

35

introduit en complément dans ce réacteur 31,9 g de soufre ainsi que 200 ml d'éthanol anhydre. La température du mélange est portée à 80°C environ (faible ébullition de l'éthanol), et il est agité à 600 tr/min. Le mélange est maintenu à 80°C pendant 2 heures. Progressivement, les solides ( $\text{Na}_2\text{S}$  et le soufre) disparaissent et le mélange passe du  
 5 jaune à l'orange, puis au brun. En fin de réaction, le mélange est homogène à 80°C : on dispose de 58 g environ de  $\text{Na}_2\text{S}_4$  anhydre (0,33 mole), dans 600 ml d'éthanol

### 3.2) Préparation de 7 :

Au  $\text{Na}_2\text{S}_4$  anhydre dans 600ml d'éthanol préparé précédemment, maintenu dans son réacteur de préparation à 80°C (faible ébullition de l'éthanol) et agité à 600 tr/min, on  
 10 introduit par un tube plongeant, à l'aide d'une pompe, 114 g de chloropropyldiméthyléthoxysilane 5 à 96,6% de pureté molaire (soit 0,61 mole). Un précipité de chlorure de sodium apparaît. Après la fin de l'introduction du chloropropyldiméthyléthoxysilane 5, le mélange est maintenu à 80 °C pendant 2 heures. Ensuite, le mélange est refroidi à température ambiante, soutiré puis filtré pour éliminer  
 15 les solides en suspension, dont le chlorure de sodium. Le gâteau de filtration est lavé à l'éthanol pour en extraire au mieux les produits organiques. Le filtrat est réintroduit dans le réacteur pour y être distillé sous pression réduite (environ  $20 \cdot 10^2 \text{Pa}$ ) dans le but d'éliminer l'éthanol, et les légers éventuels. On récupère 114 g de culot, qui correspond au tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle), dosé à 97% de pureté  
 20 (molaire):

On obtient un rendement massique en tétrasulfure de bis-(monoéthoxydiméthylsilylpropyle) de 87%.

Un contrôle par RMN- $^1\text{H}$ , par RMN- $^{29}\text{Si}$  et par RMN- $^{13}\text{C}$  permet de vérifier que la structure obtenue est conforme avec la formule (III) donnée dans la description.

25 Le nombre moyen d'atomes de S par molécule de formule (III) est égal à  $3,9 \pm 0,1$  ( $x = 3,9 \pm 0,1$ ).

### Exemple 2 à 8 :

On exécute de nouveau l'étape b) de l'exemple 1, sauf que l'on modifie le niveau  
 30 d'injection de l'alcool dans la colonne et/ou le ratio molaire EtOH/silane et/ou le taux de reflux. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 ci-après ou TT et RT représentent respectivement le taux de transformation et la sélectivité:

Tableau 1

Exemple	Plateau d'injection EtOH	Plateau d'injection silane	ratio molaire EtOH/silane	TT	RT	Taux de reflux
1	12	13	1,2	20	88	0,5
2	12	13	3	70	93	0,5
3	12	13	6	68	91	0,5
4	3	13	1,2	35	89	0,5
5	3	13	3	92	91	0,5
6	3	13	6	91	91	0,5
7	3	13	10	89	90	0,5
8	3	13	3	93,5	86	1

Du tableau 1, il ressort qu'il est préférable d'avoir un ratio molaire EtOH/silane supérieur à 3 pour être assuré d'atteindre des valeurs de TT et de RT supérieures à 90.

On voit également qu'il est préférable d'injecter EtOH sur le plateau 3 plutôt que sur le plateau 12. On suppose que dans ce dernier cas, le volume de réaction est insuffisant.

Un autre paramètre important est le taux de reflux. Ce taux de reflux contrôle le niveau de température dans la colonne mais surtout la quantité d'HCl (solubilisé dans l'éthanol). Et cet acide est l'activateur des réactions chimiques parasites : L'exemple 8 est réalisé avec un reflux deux fois plus important que l'exemple 5, et toutes choses égales par ailleurs, conduit à une légère augmentation du rendement mais au détriment de la sélectivité (respectivement 86 et 91 % pour les exemples 8 et 5).

#### Exemple 9 :

On effectue une distillation réactive dans la même colonne que les exemples précédents mais sans solvant inerte. Cette fois, le bouilleur (2) est chargé en éthanol (1200ml). La colonne (1) est chargée en portant à ébullition l'éthanol du bouilleur (2) et en travaillant à reflux total. Une fois le régime stationnaire atteint, le reflux est réglé et on injecte le 3-chloropropyldiméthylchlorosilane sur le plateau 13.

Le débit d'éthanol (phase gaz) est contrôlé en maintenant le niveau dans le bouilleur constant. Le débit en éthanol est de 1000 g/h, et le débit en chloropropyldiméthylchlorosilane de 150 g/h, soit un ratio molaire EtOH : silane de 25. Le rendement de la réaction est de 100% quelque soit le taux de reflux. Par contre, la

sélectivité est fonction de ce taux de reflux : de 50% pour un reflux de 750 g/h à plus de 85 % pour un reflux nul. Il est à noter que dans la colonne utilisée, même à reflux nul, une fraction de l'éthanol est condensé directement dans la colonne. Ceci peut être évité par introduction du chloropropyldiméthylchlorosilane préalablement préchauffé à 80°C

5 pour éviter le refroidissement de l'éthanol et sa condensation.

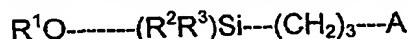
Exemple 10 :

Même expérience que l'exemple 3 avec introduction du chloropropyldiméthylchlorosilane au plateau n°7. Les résultats sont identiques à

10 l'exemple précédent : TT 100% et RT > 85 %.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un organodialkylalcoxysilane de formule (IX) :



5 par distillation réactive, au cours d'une étape b), d'un silane de formule (VII) :



en présence d'un alcool de formule (VIII) :



10 et par mise en œuvre de la réaction d'alcanolyse dudit silane à l'intérieur d'une colonne de distillation, avec stripage du produit de formule H-Hal formé et récupération de l'organodialkylalcoxysilane formé dans la colonne, formules dans lesquelles :

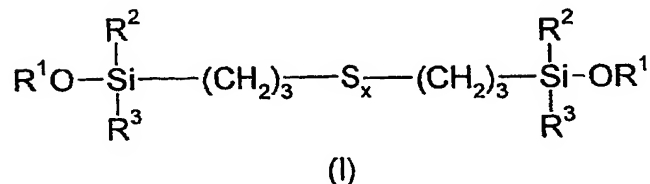
- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré,
- les symboles  $R^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe  
15 hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de  
20 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle
- A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré ; soit un radical para- $R^0\text{---}C_6H_4\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$  où  $R^0$  est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4, le radical tosylate para- $CH_3\text{---}C_6H_4\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$  étant préféré ; soit un radical  $R^0\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$  où  $R^0$  est tel que défini ci-avant, le radical mésylate  $CH_3\text{---}SO_2\text{---}O\text{---}$  étant préféré  
25 ; soit un radical  $R^0\text{---}CO\text{---}O\text{---}$  où  $R^0$  est tel que défini ci-avant, le radical acétate  $CH_3\text{---}CO\text{---}O\text{---}$  étant préféré, le radical A le plus préféré étant l'atome de chlore.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'intérieur de la colonne au  
30 moins un des produits de formule H-Hal, (VII), (VIII), ou (IX) est à l'état de vapeur.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la réaction d'alcanolyse est mise en œuvre à l'intérieur de la colonne à une température comprise entre la température d'ébullition de l'alcanol de formule (VIII) et la température d'ébullition  
35 du silane de départ de formule (VII), la réaction étant mise en œuvre dans la colonne soit à pression atmosphérique soit à pression réduite soit à pression supra atmosphérique

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les produits répondant aux formules (I) à (XI) présentent des groupes  $R^1$  éthyle,  $R^2$  et  $R^3$  méthyle et A et Hal représentent un atome de chlore.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le silane 3-chloropropyldiméthylchlorosilane est introduit en tête de colonne, l'éthanol en pied de colonne, la température de réaction dans la colonne est supérieure à 77,80 C° et inférieure à 178 C° à pression atmosphérique et l'acide chlorhydrique formé est strippé par l'éthanol.
6. Procédé selon la revendication 1 à 3, caractérisé en ce que la réaction est mise en œuvre en présence d'un solvant organique ou d'un gaz inerte, ledit solvant ayant une température d'ébullition à la pression de service comprise entre la température d'ébullition de l'éthanol de formule (VIII) et celle du silane de formule (VII).
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est le toluène, le monochlorobenzène, ou le xylène et les produits répondant aux formules (I) à (XI) présentent des groupes  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  méthyle et A et Hal représentent un atome de chlore.
8. Procédé selon la revendication 1, 2, 6 ou 7, caractérisé en ce que la pression à l'intérieure de la colonne est la pression atmosphérique.
9. Procédé selon la revendication 1, 2, 6 ou 7 caractérisé en ce que la pression à l'intérieur de la colonne est inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4, 5, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que le rapport molaire éthanol/silane est supérieur à 3.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4, 5, 7, 8, 9, ou 10, caractérisé en ce que le taux de reflux est nul.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la colonne de distillation est une colonne à plateaux comportant de 5 à 50 plateaux ou une colonne à garnissage vrac ou ordonné.

13. Procédé pour la préparation des polysulfures de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule :

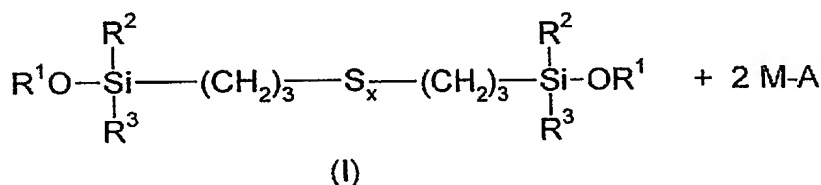
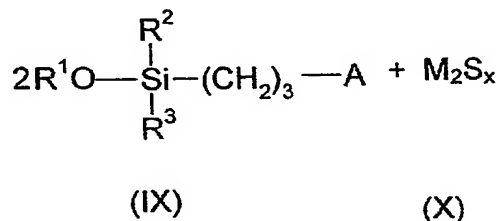


5 dans laquelle :

x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de  $1,5 \pm 0,1$  à  $5 \pm 0,1$  ; et  
les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , Hal et A sont tels que définis supra,

par mise en œuvre de l'étape (c) qui se déroule selon l'équation :

10



où :

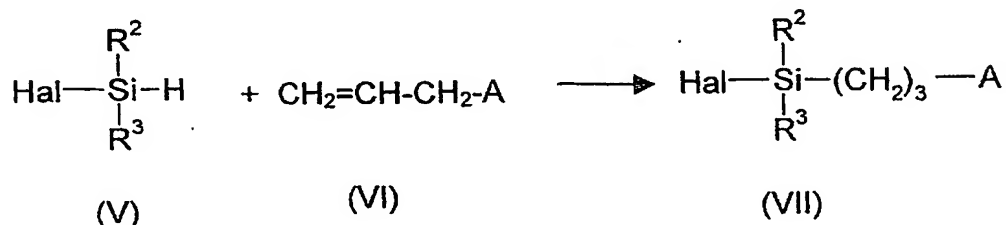
les symboles  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , A et x sont tels que définis supra, et  
le symbole M représente un métal alcalin,

15 la réaction étant réalisée :

- en faisant réagir à une température allant de  $20^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$ , soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément après séparation dudit milieu réactionnel, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant  $0,5 \pm 15\%$  mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, et
  - en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule (I) formé.
- 20

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le produit de départ à l'étape b) de formule (VII) peut être préparé au cours de l'étape a) selon le procédé suivant :

5



où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré, et
- les symboles A, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont tels que définis supra,

10 la réaction étant réalisée:

- en faisant réagir à une température allant de -10°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :

15

- soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur de réaction d'hydrosilylation,

20

- soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,

et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;

25

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est réalisé en enchaînant soit les étapes (a), (b) et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène est un atome de chlore.

30

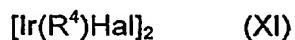
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui

comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques suivantes : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral de carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique (même référence), ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ; oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte tel que l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition appartient au sous-groupe formé par Ir et Pt.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition est l'Ir.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en opérant en présence d'un activateur catalytique qui comprend, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), au moins une espèce métallique de type (i-5) appartenant aux complexes de l'iridium de formule :



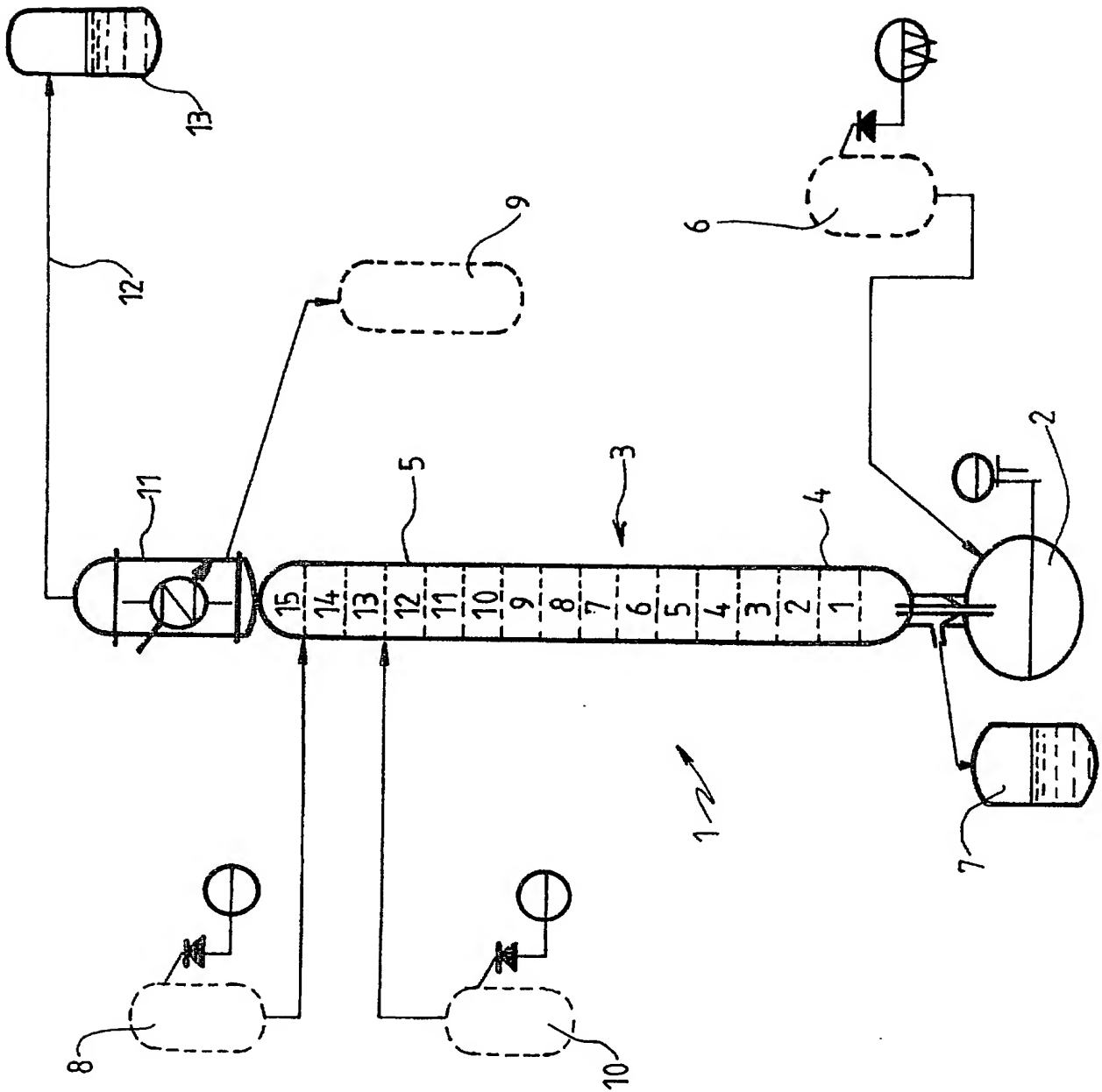
où :

- le symbole  $R^4$  représente un ligand polyène conjugué ou non conjugué, linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 22 atomes de carbone et de 2 à 4 doubles liaisons éthyléniques ;
- 5 - le symbole Hal est tel que défini supra.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisé en engageant des polysulfures métalliques de formule (X) anhydres qui sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin  $M_2S$  sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- 15 • phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec  $n(x-1)$  moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur  $n$  précité se situant
- 20 dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole  $x$  étant tel que défini supra.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que les produits répondant aux formules (I) à (XI) présentent des groupes  $R^1$  éthyle,  $R^2$  et  $R^3$  méthyle et A et Hal représentent un atome de chlore.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02079	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 07713	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de préparation d'organo dialkylalcoxysilane			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE SA 26, quai Alphonse le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RAMDANI	
Prénoms		Kamel	
Adresse	Rue	121, rue Challemel Lacour	
	Code postal et ville	69008	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VOGIN	
Prénoms		Bernard	
Adresse	Rue	17, impasse des Framboisiers	
	Code postal et ville	69630	CHAPONOST
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Maurice TROLLET Direction de la Propriété Industrielle			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**